

平成27年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1

4

6

0

3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

新学術領域研究（研究領域提案型）

4. 研究期間

平成26年度～平成30年度

5. 課題番号

2

6

1

0

5

0

0

4

6. 研究課題名

有機ナノ結晶・有機デバイス界面の3D活性サイト科学の構築

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
20372724	ヤマダ ヒロコ 山田 容子	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
10511941	カサハラ ユウイチ 笠原 裕一	京都大学・理学（系）研究科（研究院）	准教授
80221935	クボツノ ヨシヒロ 久保園 芳博	岡山大学・自然科学研究科	教授

9. 研究実績の概要

本研究は有機電子材料の開発や有機半導体デバイスの高度化、新規超伝導体創成に重要な「有機ナノ結晶・有機デバイスの界面科学の構築」を課題とし研究を推進する。

今年度の成果としては、山田が、光あるいは熱変換前駆体法を利用して、塗布により低分子有機半導体積層薄膜を作製する方法を確立し、その際の薄膜中での結晶成長のメカニズムについて領域内で共同研究を展開中である。また異方性を有する有機結晶性薄膜作製法を確立し、FETデバイスにおいて1.4 cm²V⁻¹s⁻¹のホール移動度を達成した。東京大学吉信グループの独立駆動型4探針装置により電気伝導度異方性が観測された。

久保園は18 cm² V⁻¹ s⁻¹という極めて高い電界効果移動度を有する単結晶電界効果トランジスタの作製に成功。5から9個のベンゼン環数を有するフェナセン分子単結晶のX線CTR散乱実験を進めている。また久保園は二元金属挿入GICやKxFeSe単結晶における光電子ホログラフィーの測定に成功し、光電子ホログラフィーから表面構造を明らかにすることに成功した。また、多様な二次元層状物質の単結晶作製に成功し、光電子ホログラフィー測定のために試料を提供した。さらにLaOBiS₂やKCa₂Nb₃O₁₀などの新規な層状物質の電界効果キャリア注入に成功し、LaOBiS₂については超伝導を観測した。

笠原は電気二重層界面における電界誘起超伝導について、その次元性の解明ならびに新奇超伝導状態の実現に成功した。また、無機半導体材料における新しいメカニズムによる強磁性転移温度制御に成功した。電気二重層界面のCTR散乱測定を行い、良好なデータは得られたものの、3D活性サイト構造は現在、解析中である。

10. キーワード

(1) 有機半導体	(2) 結晶成長	(3) 界面制御	(4) ドーピング
(5) 電気二重層	(6) 超伝導体	(7)	(8)

11. 現在までの進捗状況

(区分) (2) おおむね順調に進展している。
(理由) 山田は溶液プロセスによる積層薄膜作製法を確立し、有機薄膜太陽電池の性能向上に成功した。また溶液プロセスによる異方性薄膜の作製法を提案し、高いホール移動度を得ることができた。当初予定したCTR法による薄膜表面の構造解析は、溶液プロセスで得られる薄膜の平滑性が、本手法には十分でないため計画を変更した。 久保園の研究は順調に進んでいる。今後ベンゼン環数をさらに増加させたフェナセン分子の合成を進め、高い移動度を実現するとともに、この系列の分子を使った薄膜と単結晶電界効果トランジスタの系統的評価を行うことができた。久保園は光電子ホログラフィーを使った金属挿入物質や二次元層状物質の構造決定は順調に進んでいるが、蛍光ホログラフィー実験について予定通りにしていない。これは、解析に耐えうる単結晶試料が得られていないことが要因なので、今年度はこの問題を解決し蛍光ホログラフィー実験を進める。久保園はLaOBiS2のような新規な層状物質の電界効果キャリア注入に成功し超伝導を観測したことは、今後多様な物質系で超伝導観測を進めていくための布石ができたことと評価できる。 笠原は電界誘起超伝導の超伝導厚みが原子層1,2層レベルにある、究極の2次元超伝導体であることを実験的に明らかにすることができた。さらにその過程で、物質の性質（結晶の反転対称性の有無）等によって磁場に対して非常に強靱な超伝導状態や、一方で磁場に対して非常に脆い超伝導状態が実現することが明らかになった。これらはバルク超伝導体にはない新奇なものである。強電場によるスピン制御にも成功しただけでなく、当初の予想とは異なって、電場による「波動関数制御」によるものであることが明らかになった。以上の成果は、当初の予定通りに達成できているだけでなく、予想以上のものも数多く得られている。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策) 山田は新規材料の設計合成により前駆体法を利用した塗布プロセスにより有機デバイスの性能向上を目指すとともに、光変換系に加え熱変換系前駆体を用いた有機薄膜の構造制御について、領域内の共同研究により薄膜中の結晶成長に関するメカニズムを明らかにする。また異方性を有する有機薄膜作製法の改良を行い、適切な分子設計・合成を行うとともに結晶性が高く異方性の大きい薄膜へと展開する。 久保園は10から15個のベンゼン環数を有するフェナセン物質系の合成と、薄膜と単結晶の電界効果トランジスタの作製ならびに評価を行う。得られた単結晶のX線CTR散乱実験を行い、表面構造を決定する。また久保園は多様なGIC超伝導体を作製するとともに、金属原子挿入や原子置換によって多様な二次元層状物質に対して超伝導を発現させるとともに、その構造を光電子ならびに蛍光ホログラフィーによって明らかにする。さらに多様な二次元層状物質に対する電界効果キャリア注入実験を行う。とくに、これまで多数のグループで対象とされてきたカルコゲナイド系以外の二次元層状物質に対する電界効果キャリア注入を集中的に行う。また、キャリア注入される領域の構造を光電子ホログラフィーで調べるとともに、電界印加時のX線CTR散乱、蛍光ホログラフィーについて挑戦する。 笠原は電気二重層界面における電界誘起超伝導、スピン制御といった様々な電子相転移や電子機能の探索および高度化を行う。作製した電気二重層界面や電子伝導体材料を3D活性サイト構造のイメージング研究ならびに理論的アプローチによる構造などの予測と組み合わせることによって、界面におけるイオン伝導体（有機物）側の分子構造や電子伝導体（固体）側の電子・構造・ドーパント構造を決定することで、それらの相関関係を明らかにする。

13. 研究発表 (平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計 (16) 件 / うち査読付論文 計 (16) 件 / うち国際共著論文 計 (5) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著 者 名		論 文 標 題				
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada		A Tetrabenzoperipentacene Having Stable Five-electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered β -Graphite Form in Crystal				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Angew. Chem. Int, Ed		有	54	2015	8175-8178	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acsami.6b00345						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
C. Quinton, M. Suzuki, Y. Kaneshige, Y. Tatenaka, C. Katagiri, Y. Yamaguchi, D. Kuzuhara, N. Aratani, K. Nakayama, H. Yamada		Evaluation of semiconducting molecular thin films solution-processed via the photoprecursor approach: the case of hexyl-substituted thinoanthracenes				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁	国際共著
J. Mater. Chem. C	有	3	2	0 1 5	5995-6005	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c5tc00794a						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
K. Mase, K. Ohkubo, Z. Xue, H. Yamada, S. Fukuzumi		Catalytic two-electron reduction of dioxygen catalysed by metal-free [14]triphyrin(2.1.1)				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Sci.		有	10	2015	6496-6504	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C5SC02465J						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(課題番号: 26105004)

(注) ・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

著 者 名		論 文 標 題				
Kyohei Sezukuri, Mitsuharu Suzuki, Hironobu Hayashi, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Laterally p-expanded fluorone dye as an efficient near infrared fluorophore				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Commun.		有	52	2 0 1 6	4872-4875	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acsami.6b00345						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Mitsuharu Suzuki, Yuji Yamaguchi, Kohei Takahashi, Katsuya Takahira, Tomoyuki Koganezawa, Sadahiro Masuo, Ken-ichi Nakayama, and Hiroko Yamada		Photoprecursor Approach Enables Preparation of Well-Performing Bulk-Heterojunction Layers Comprising a Highly Aggregating Molecular Semiconductor				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
ACS Appl. Mater. Interfaces		有	8	2 0 1 6	8644-8651	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acsami.6b00345						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Yuma Shimo, Takahiro Mikami, Shino Hamao, Hidenori Goto, Hideki Okamoto, Ritsuko Eguchi, Shin Gohda, Yasuhiko Hayashi, Yoshihiro Kubozono		Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9]phenacene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Scientific Reports		有	6	2 0 1 6	18931	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1038/srep21008						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Takuya Hosokai, Alexander Hinderhofer, Fabio Bussolotti, Keiichirou Yonezawa, Christopher Lorch, Alexei Vorobiev, Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada, Yoshihiro Kubozono, Alexander Gerlach, Satoshi Kera, Frank Schreiber, and Nobuo Ueno		Thickness and substrate dependent thin films growth of picene and impact on the electronic structure				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
J. Phys. Chem. C		有	119	2 0 1 6	29027-29037	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.jpcc.5b10453						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Huyen T. L. Nguyen, Saki Nishiyama, Masanari Izumi, Lu Zheng, Xiao Miao, Yusuke Sakai, Hidenori Goto, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu, and Yoshihiro Kubozono		Fabrication of new superconducting materials, $CaxK1-xCy$ ($0 < x < 1$)				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Carbon		有	100	2 0 1 6	641-646	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.carbon.2016.01.071						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Lu Zheng, Xiao Miao, Yusuke Sakai, Hidenori Goto, Eri Uesugi, Ritsuko Eguchi, Saki Nishiyama, Kuniyoshi Sugimoto, Akihiko Fujiwara and Yoshihiro Kubozono		Correlation of superconductivity with crystal structure in $(NH_3)_yCs_xFeSe$				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Phys. Rev. B		有	93	2 0 1 6	104508	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1103/PhysRevB.93.104508						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Masanari Izumi, Lu Zheng, Yusuke Sakai, Hidenori Goto, Masafumi Sakata, Yuki Nakamoto, Huyen L. T. Nguyen, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu, Shingo Araki, Tatsuo C. Kobayashi, Takashi Kambe, Dachun Gu, Jing Guo, Jing Liu, Yanchun Li, Liling Sun, Kosmas Prassides, and Yoshihiro Kubozono		Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Scientific Reports		有	5	2 0 1 5	9477	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1038/srep09477						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Eri Uesugi, Saki Nishiyama, Hidehiko Akiyoshi, Hidenori Goto, Yoji Koike, Kazuyoshi Yamada, and Yoshihiro Kubozono		One- and two-dimensional Bi compounds in field-effect transistors				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Advanced Electronic Materials		有	514	2 0 1 5	199	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/aelm.201500085						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
R. H. Zadik, Y. Takabayashi, G. Klupp, R. H. Colman, A. Y. Ganin, A. Potocnik, P. Jeglic, D. Arcon, P. Matus, K. Kamaras, Y. Kasahara, Y. Iwasa, A. H. Fitch, Y. Ohishi, G. Garbarino, K. Kato, M. J. Rosseinsky, K. Prassides		Optimized unconventional superconductivity in a molecular Jahn-Teller metal				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Science Advances		有	1	2 0 1 5	e1500059	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1126/sciadv.1500059						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
L. D. Anh, P. N. Hai, Y. Kasahara, Y. Iwasa, M. Tanaka		Modulation of ferromagnetism in (In,Fe)As quantum wells via electrically controlled deformation of the electron wave functions				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Physical Review B		有	92	2 0 1 5	161201(R)	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1103/PhysRevB.92.161201						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Saito, Y. Kasahara, J. T. Ye, Y. Iwasa, T. Nojima		Metallic ground state in an ion-gated two-dimensional superconductor				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Science		有	350	2 0 1 5	409-413	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1126/science.1259440						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Kasahara, K. Kuroki, S. Yamanaka, Y. Taguchi		Unconventional superconductivity in electron-doped layered metal nitride halides MNX (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br, I)				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Physica C		有	514	2 0 1 5	354-367	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.physc.2015.02.022						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. T. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, Y. Iwasa		Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS ₂				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Nature Physics		有	12	2 0 1 6	144-149	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
DOI:10.1038/nphys3580						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

[学会発表] 計 (6) 件／うち招待講演 計 (6) 件／うち国際学会 計 (3) 件

発 表 者 名		発 表 標 題	
H. Yamada, M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama		Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic photovoltaic devices by solution processes	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
ICMAT2015 (招待講演) (国際学会)		2015年06月28日～ 2015年07月03日	Singapore

発 表 者 名		発 表 標 題	
Hiroko Yamada		Precursor Approach for the Preparation of Organic Semiconducting Materials	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
第13回日本-ベルギー高分子科学シンポジウム (招待講演) (国際学会)		2015年11月15日～ 2015年11月18日	奈良女子大学 (奈良県奈良市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
Mitsuharu Suzuki, Yuji Yamaguchi, Ken-ichi Nakayama, Hiroko Yamada		Photoprecursor approach towards efficient solution-processed organic solar cells	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
Pacifichem (招待講演) (国際学会)		2015年12月15日～ 2015年12月20日	Honolulu (USA)

発 表 者 名	発 表 標 題	
山田 容子、鈴木充朗	”革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築”をめざして	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本真空学会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー 2015 (招待講演)	2015年07月03日～ 2015年07月03日	大阪大学会館 (大阪府豊中市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
山田容子、鈴木充朗、山口裕二、中山健一	”前駆体法”による低分子塗布型有機薄膜太陽電池の構築	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第64回高分子討論会 (招待講演)	2015年09月15日～ 2015年09月17日	東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
山田 容子	溶液プロセスによる積層型有機薄膜太陽電池の開発	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2015年 日本化学会中国四国支部大会 (招待講演)	2015年11月14日～ 2015年11月15日	岡山大学津島キャンパス (岡山県岡山市)

〔図書〕 計 (0) 件

著 者 名	出 版 社		
書 名		発行年	総ページ数
		— — —	

14.研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計 (1) 件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別
グラフェンナノリボン前駆体製造方法	山田容子、林宏暢	同左	特許、特願2015-185711	2015年09月18日	国内

〔取得〕 計 (0) 件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計 (0) 件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究：－

17.備考